Über die Einwirkung von

Monochloraceton auf Naphtole

und

die Synthese zweier isomeren Methylnaphtofurfurane.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Paul Schreckenberger

aus Dommitzsch a./E.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1897.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Seiner lieben Mutter

als Zeichen unaufhörlicher Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

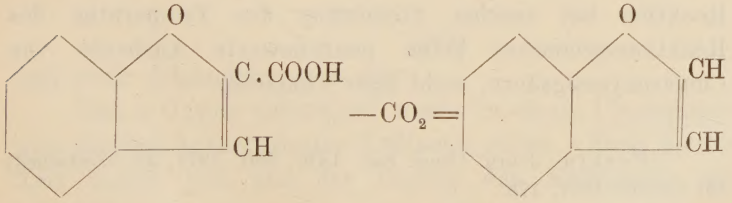
https://archive.org/details/IA41552726_0099

Einleitung.

Unter den cyklischen Verbindungen, bei denen der Ringschluss nicht durch Kohlenstoffatome herbeigeführt ist, hat die Gruppe des Furfurans, Thiophens und Pyrrols von jeher ein lebhaftes Interesse hervorgerufen, das sich bisher nur zum Teil auf die ihr entsprechende Gruppe der aromatischen Reihe, der des Cumarons, Thionaphtens und Indols übertragen hat. Hier ist besonders das Indol am eingehendsten untersucht worden.

Das Cumaron, welches schon auf verschiedene Arten dargestellt wurde, ist zuerst von Fittig und Ebert[1] durch Spaltung der Cumarilsäure gewonnen worden.

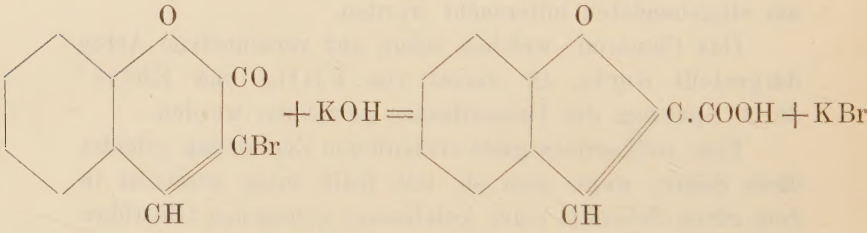
Eine vollkommen glatt verlaufende Zersetzung erleidet diese Säure, wenn man sie mit Kalk innig gemischt in dem einen Schenkel einer knieförmig gebogenen Glasröhre erhitzt. Schon bei verhältnismässig niedriger Temperatur, und ohne dass sich Kohle abscheidet, destilliert ein farbloses Öl über, welches nach dem Trocknen mit Chlorcalcium etwa zwischen 168,5 und 169,5° C. siedet.



[1] A. 216. 168.

Das so erhaltene Cumaron ist ein farbloses bei — 18° nicht erstarrendes Öl von etwas höherem spezifischen Gewichte, als Wasser und ist mit Wasserdampf destillierbar. Es ist vollkommen unlöslich in NaOH, demnach also kein Phenol. Das Cumaron ist höchst indifferent, verbindet sich aber leicht mit Brom zu Cumarondibromid.

Die Darstellung des Cumarons aus Cumarin[1] beruht auf der Überführung des letzteren in Cumarilsäure. Zu diesem Zwecke wird das Cumarin zunächst mit Brom und etwas Jod erhitzt[2], und so das Dibromcumarin erhalten. Erhitzt man nun dieses mit alkoholischem Kali, erhält es längere Zeit im Sieden und verdunstet den Alkohol, so scheidet sich cumarilsaures Kalium in Nadeln ab. Salzsäure fällt aus dem Salze die freie Säure, welche aus heissem Wasser umkrystallisiert werden kann. Die Bildung geht folgendermassen vor sich:



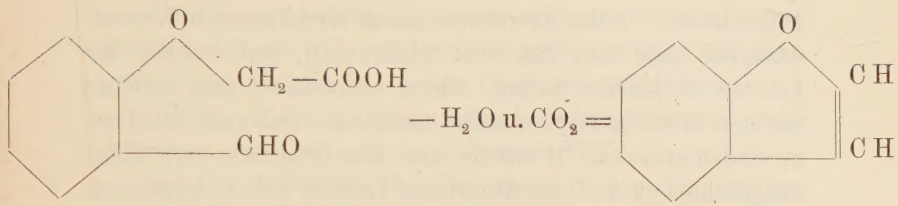
Eine anderweitige Darstellung des Cumarons wurde von Rössing[3] angegeben. Dieser erhielt bei der Darstellung der Cumaroxyessigsäure aus o-Aldehydophenoxyessigsäure vermittelst der Natriumacetat-Essigsäureanhydrid-Reaktion bei rascher Steigerung der Temperatur des Reaktionsgemisches keine nennenswerte Ausbeute von Cumaroxyessigsäure, wohl aber Cumaron.

---

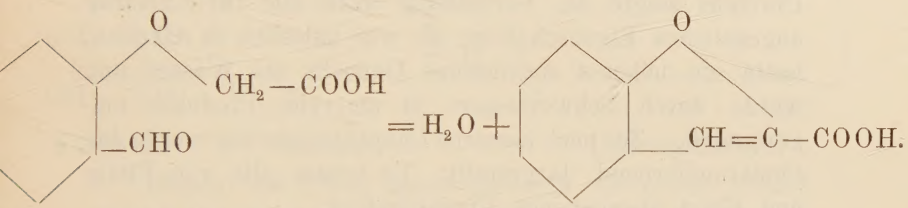
[1] Perkin, Journ. Chem. Soc. 1870, 360, 1871, 37; Zeitschrift für Chemie 1871, 178.

[2] Perkin, A. 157, 177.

[3] Ber. 17, 3000.



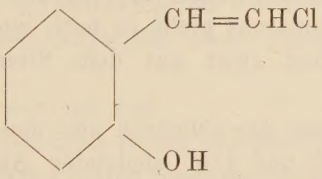
Das Gemisch von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid nimmt mithin keinerlei Anteil an der Reaktion, sondern wirkt bei der Darstellung des Cumarons aus o-Aldehydophenoxylessigsäure ausschliesslich als Wasser entziehendes Mittel, wahrscheinlich entsteht nach der Gleichung



zunächst Wasser und Cumarilsäure, welch letztere sich rasch in Cumaron und Kohlensäure zu spalten scheint. Das dabei erhaltene Öl zeigt alle Eigenschaften der von Fittig und Ebert erhaltenen Verbindung.

Einen exakten Beweis für die Constitution des Cumarons hat aber erst G. Komppa beigebracht.

Komppa[1] stellt das Cumaron aus o-Oxy-ω-chlorstyrol



und zwar folgendermassen dar:

Das o-Oxy-ω-chlorstyrol wurde in einem Überschusse von ziemlich konzentrierter Kalilauge gelöst. Nach kurzer Zeit schied sich aus der Lösung das Kaliumsalz des

[1] Ber. 26, 2969.

Phenols aus. Beim Erwärmen durch Einleiten von Wasserdämpfen löste sich das Salz wieder auf, und sobald die Lösung zu kochen anfing, schied sich ein Öl aus, welches mit den Wasserdämpfen leicht überging. Das ganz farblose, zu Boden sinkende Öl wurde aus dem Destillate mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach raschem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Öl einer Destillation unterworfen. Dabei stieg die Temperatur sofort auf 172° und bei 174° war bereits alles übergegangen. Fittig und Ebert gaben für Cumaron den Sdp. 168,5—169,5° und Rössing 170° an. Übrigens zeigte die Verbindung auch alle für Cumaron angegebenen Eigenschaften: sie war unlöslich in Alkalien, hatte ein höheres spezifisches Gewicht als Wasser und wurde durch Schwefelsäure in amorphe Produkte umgewandelt. Zur noch besseren Charakterisierung wurde das Cumarondibromid dargestellt. Es besass alle von Fittig und Ebert angegebenen Eigenschaften.

Aus allen diesem geht hervor, dass das Öl mit dem Cumaron identisch ist.

Zu den oben angeführten Eigenschaften des Cumarons fügt Komppa noch hinzu, dass das Cumaron sehr leicht verdunstet, bei gewöhnlicher Temperatur ebenso, wie mit Ätherdämpfen.

Ausser den oben angeführten synthetischen Darstellungsweisen des Cumarons giebt es noch eine andere Art seiner Gewinnung und zwar aus dem Steinkohlentheer durch Destillation[1].

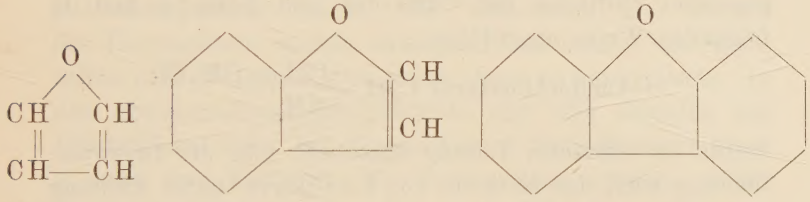
Man erhält das Cumaron aus den gut fraktionierten zwischen 168 und 175° siedenden Anteilen der leichten Theeröle, nachdem dieselben durch nacheinander erfolgendes Ausziehen mit Ätzalkalien und Mineralsäuren von ihren ständigen Begleitern, den Phenolen und Pyridinbasen, befreit sind.

[1] G. Kraemer und A. Spilker, B. 23, 78.

Aus diesen leichten Theerölen wird es erhalten, indem man zunächst die Bibromidverbindung darstellt, diese dann durch Natriumamalgam in das Cumaron zurückführt.

Starke Mineralsäuren, zumal Schwefelsäure, polymerisieren das Cumaron zu Paracumaron.

Mit der Auffindung des Cumarons in dem Steinkohlentheer erfährt die Reihe der ringförmigen Verbindungen, welche durch Austausch von Methylengruppen gegen Sauerstoff gebildet werden, eine wertvolle Ergänzung.



Furfuran. Cumaron. Diphenylenoxyd.

Diesen drei Typen lassen sich nun eine grosse Anzahl ähnlich konstituierter Körper unterordnen, die fast sämtlich als Bestandteile des Steinkohlentheers nachgewiesen sind.

Wie dem Furfuran durch Ersetzung des Sauerstoffs durch Schwefel das Thiophen entspricht, so entspricht dem Cumaron das von L. Gattermann und A. E. Lockhart dargestellte Thionaphten[1].

Wie sich vom Benzol durch Ersatz zweier benachbarter CH-Gruppen durch ein Schwefelatom das Thiophen ableitet, so könnten aus dem Naphtalin zwei Thiophen-Derivate entstehen, indem

1. beide Benzolringe und
2. nur einer derselben in den Thiophenring übergehen.

Ein Körper von der ersten Zusammensetzung ist bereits vor Jahren von P. Jacobson und A. Biedermann durch Destillation von Citronensäure resp. Tricarballylsäure mit Schwefelphosphor erhalten und unter dem Namen „Thiophten“ beschrieben worden, während die von verschiedenen Seiten

[1] Ber. 26, 2808.

ausgeführten Versuche zur Darstellung eines halb der Benzol- und halb der Thiophenreihe angehörigen Naphthalins bislang ohne Erfolg gewesen waren. Dass ein solcher Körper existenzfähig ist, folgte aus der Synthese eines Oxyderivates desselben, des sogenannten Oxythionaphtens[1], welches analog der Fittig-Erdmann'schen α-Naptholsynthese von V. Meyer durch Kondensation von Thiophenaldehyd mit Bernsteinsäure erhalten wurde.

Angeregt wurde diese Synthese durch die oben angegebene Synthese des Cumarons von Komppa und in folgender Weise ausgeführt:

$$\text{o-Amidochlorstyrol } C_6H_4\begin{cases}CH=CH.Cl\\NH_2\end{cases}$$

wurde in salzsaurer Lösung diazotiert und die Diazoverbindung nach der Methode von Leuckart[2] unter Kühlung in eine wässrige Lösung von xanthogensaurem Kali eingetragen, wobei sich das Diazoxanthogenat in Form gelber Flocken abscheidet. Erwärmt man nun allmählich auf dem Wasserbade, so geht die Diazoverbindung unter Stickstoffentwickelung in ein dunkles Öl über, welches sich nur schwer reinigen lässt, jedoch ohne Zweifel aus der Verbindung

$$CS\begin{cases}O.C_2H_5\\S.C_6H_4-CH=CHCl\end{cases}$$

besteht.

Kocht man dieses mehrere Stunden mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade, so findet zunächst Verseifung zu dem Thiophenol

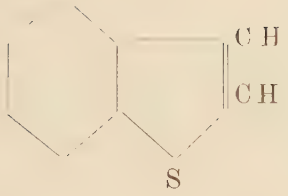
$$C_6H_4\begin{cases}CH=CHCl\\SH\end{cases}$$

statt, dieses verliert weiterhin ein Molekül HCl, wobei sich das Thionaphten

---

[1] Ber. 19; 1431, 1617.

[2] Journ. f. pr. Chemie 41, 179—224.



bildet.

Die bei der Destillation übergehenden Öltropfen erstarren in der Vorlage zu farblosen naphtalinähnlichen Blättchen, welche bei 30—31° schmelzen. Der Geruch des Thionaphtens gleicht täuschend demjenigen des Naphtalins, erinnert jedoch gleichzeitig etwas an Naphtylamin. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln löst sich dasselbe mit Leichtigkeit auf. Mit konzentrierter Schwefelsäure giebt es eine rote Färbung. Mit Bromwasser versetzt, erhält man ein in Nadeln krystallisierendes Bromderivat.

Die erste allgemein anwendbare Darstellungsweise von Cumaronderivaten stammt von Hantzsch[1], die Condensation der Einwirkungsproducte von Chloracetessigäther

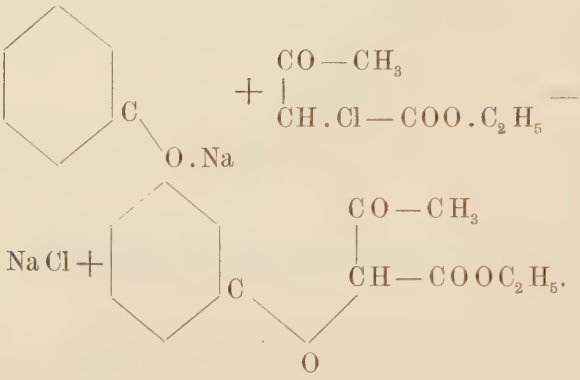
$$\begin{array}{l} CO-CH_3 \\ | \\ CHCl-COO-C_2H_5 \end{array}$$

auf Phenole resp. deren Natriumverbindungen.

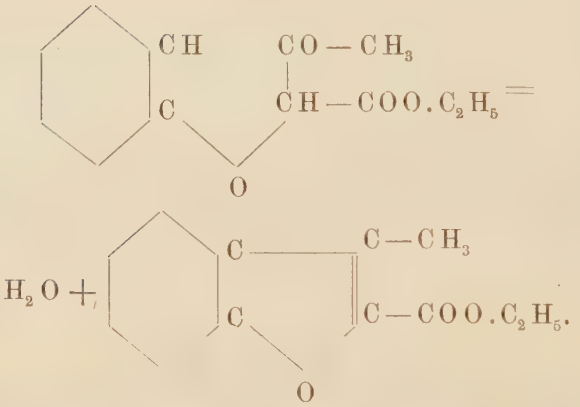
Die Bildung derartiger Furfurankörper vollzieht sich in zwei Phasen, zuerst entsteht aus Chloracetessigäther und dem betreffenden Natriumphenolat unter Abscheidung von Chlornatrium der entsprechende Phenolacetessigäther, sodann condensiert sich dieser bisweilen von selbst, meist aber erst durch konzentrierte Schwefelsäure zu den betreffenden Furfuranderivaten, z. B. beim Phenol:

[1] Ber. 19, 1290.

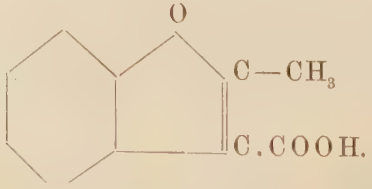
I.



II.

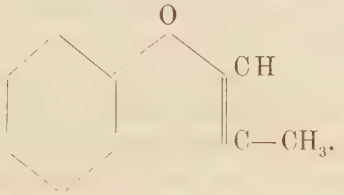


Man erhält so einen α-Carbonsäureäther des β-Methylcumarons. Der Äther, welcher wässrigem Alkali gegenüber intakt ist, wird auf Zusatz von Alkohol gelöst und ebenso schnell verseift. Säuren fällen alsdann als flockigen Niederschlag



β-Methylcumarilsäure.

Diese Säure sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen grösstenteils unzersetzt, bei raschem Erhitzen und bei ihrem Schmelzpunkt 188—189° zerfällt sie indess fast vollständig in Kohlensäure und Methylcumaron.



β-Methylcumaron.

Dass der bereits oben erwähnte Zerfall der Carbonsäure beim raschen Erhitzen ein ziemlich vollständiger ist, zeigt sich beim Destillieren derselben. Hierbei sublimieren in die Vorlage nur Spuren fester Substanz, während der Hauptmenge nach sich darin ein farbloses Öl kondensiert und dementsprechend grosse Mengen von Kohlendioxyd entweichen. Das hiernach im Sinne der Gleichung:

$$C_{10}H_8O_3 = CO_2 + C_9H_8O$$

entstandene Destillat ist unlöslich in Alkalien, also kein Phenol. Mit Kali gewaschen und getrocknet, siedet es bei 188—189°, so dass also der Siedepunkt des β-Methylcumarons gleich dem Schmelz- resp. Zersetzungspunkt der Säure ist. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

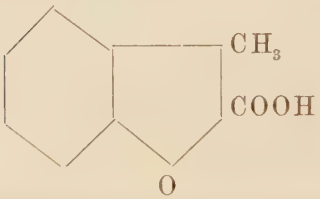
Dass das β-Methylcumaron als ausschliessliches Reaktionsprodukt durch Erhitzen der Säure mit Kalk entsteht, bedarf nach Vorstehendem kaum der Erwähnung. Wie ebenfalls zu erwarten, beweisen die hier beschriebenen Körper auch durch ihre Indifferenz gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, dass sie keinen Ketonsauerstoff enthalten.

Die Methylgruppe durch Oxydation abzuspalten und das von Fittig dargestellte Cumaron aus dem Methylcumaron zu erhalten, ist nicht gelungen.

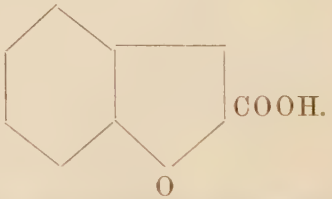
Ist hiernach also der Zusammenhang dieser Körper mit dem Cumaron nicht auf diesem Wege nachzuweisen,

so muss gerade auch deswegen auf die Konstitution der synthetischen Cumaronderivate in einigen Punkten eingegangen werden.

Die Eigenschaften des Methylcumarons entsprechen allerdings genau denen des Cumarons selbst, dagegen unterscheidet sich die Methylcumaroncarbonsäure darin wesentlich von der Cumarilsäure, dass erstere schon bei relativ niederer Temperatur fast glatt in Kohlendioxyd und Methylcumaron zerfällt, während letztere bei 310 — 315° unzersetzt siedet und sich erst beim Glühen mit Kalk in gleicher Weise spaltet, ein Unterschied, der bei analoger Konstitution beider Säuren als α-Carboxylderivate allein durch die Anwesenheit resp. das Fehlen des Methyls bedingt sein müsste.



Methylcumaron-α-carbonsäure.



Cumarilsäure nach Fittig.

Es war zunächst zu entscheiden, ob die nach der hier besprochenen Synthese gebildeten Furfurankörper wirklich im Sinne der ersteren Formel zusammengesetzt seien, denn es war zwar nicht wahrscheinlich, aber doch immerhin möglich, dass in ihnen nicht α- sondern β-Carbonsäuren vorlägen, eine Ansicht, welche im vorliegenden speciellen Falle für die Bildung von Cumaronderivaten die Präexistenz nicht von Phenoxylacetessigäther

$$CH_3.CO.CH(O.C_6H_4)COOC_2H_5,$$

sondern von Oxyphenylacetessigäther

$$CH_3.CO.CH(C_6H_5OH)COO.C_2H_5,$$

oder mindestens eine Umwandlung des ersteren in den letzteren voraussetzen müsste.

Dass das direkte Einwirkungsprodukt von Natriumphenolat auf Chloracetessigäther jedenfalls Phenoxylacetessigäther enthält, folgt aus seinem Verhalten gegen Kali. Das in Kalilauge vollständig lösliche Öl scheidet in der Kälte langsam, rasch beim Kochen perlmutterglänzende Schuppen eines Salzes ab, aus dessen Lösung durch Chlorwasserstoff eine in heissem Wasser leicht lösliche, rein bei 98—99° schmelzende Säure gefällt wird, die sich sofort als Phenoxylessigsäure $C_6H_5.O.CH_2COOH$ zu erkennen giebt.

Das Auftreten der Phenoxylessigsäure setzt die Anwesenheit von Phenoxylacetessigäther notwendig voraus; sie kann nur aus diesem entstehen, indem er unter gleichzeitiger Verseifung die Säurespaltung erfährt:

$$CH_3.CO.CH(OC_6H_5)COO.C_2H_5 + 2KOH =$$
$$C_2H_5.OH + CH_3.COOK + C_6H_5.O.CH_2.COOK.$$

Hätte der isomere Oxyphenylacetessigäther vorgelegen, so hätte die bei 137° schmelzende o-Oxyphenylessigsäure $C_6H_5.OH.CH_2.COOK$ resp. ihr dem Oxindol entsprechendes Anhydrid vom Schmelzpunkt 49° auftreten müssen. Reagiert somit Chloracetessigäther gegen Natriumphenolat genau wie Chloressigäther, so wäre es doch noch möglich, dass in der zweiten Phase durch die Einwirkung der Schwefelsäure der Kondensation zum Furfuranderivat eine intramolekulare Umlagerung in Oxyphenylacetessigäther vorausginge. Diese Annahme muss jedoch deshalb zurückgewiesen werden, weil es unter Umständen z. B. bei Anwendung des Resorcins statt des Phenols der Wirkung der Schwefelsäure garnicht bedarf; hier treten unter Verschmelzung beider Phasen 1 Mol. Chloracetessigäther mit 1 Mol. Resorcinnatrium sogleich im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH.Cl.COO.C_2H_5 \\ | \\ CO-CH_3 \end{matrix} + C_6H_4\!<\!\begin{matrix} ONa \\ OH \end{matrix} =$$

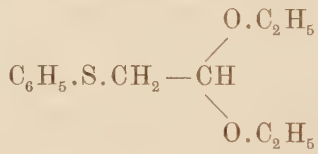
$$OH.C_6H_3\!<\!\begin{matrix} O \\ C.CH_3 \end{matrix}\!>\!C.COOC_2H_5 + NaCl + H_2O$$

zu einem hydroxylierten Furfuranderivat zusammen.

Es genügt für diesen Zweck, nachgewiesen zu haben, dass bei der Einwirkung von Natriumphenolaten auf Chloracetessigäther an Stelle des Natriums direkt der Rest des Acetessigäthers tritt, und dass die so entstandene phenoxylierten Acetessigäther sich als solche zu β-methylierten Cumaron-α-carbonsäureäthern condensieren.

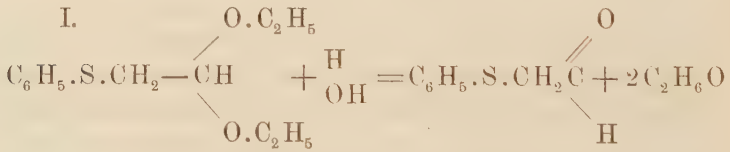
Dieselbe Reaktion von Chloracetessigäther und Phenolnatrium, die die Furfurankörper der Naphtalinreihe, d. i. Cumaronderivate, bilden, lässt sich auch mit den beiden Naptholen ausführen[1]. Es entstehen zwei Naphtoxylacetessigäther, die sich dann unter Kohlenstoffbindung zu Körpern mit einem Furfuranring condensieren lassen.

Schon vor der Gattermann-Lockhardt'schen Synthese[2] des Thionaphtens versuchte Autenrieth[3] eine solche, indem er das Thiophenylacetal

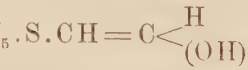


darstellte und aus diesem durch Kondensation das Thionaphten zu erhalten hoffte. Der Ringschluss sollte folgendermassen entstehen:

I.



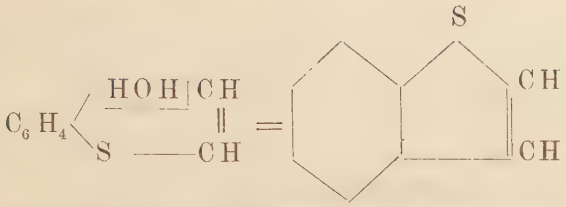
II. Der Aldehyd reagiert in der Pseudoform:



und spaltet Wasser ab unter Ringbildung

[1] Ber. 19, 1301.
[2] Siehe p. 11.
[3] Ber. 24, 159.

III.



jedoch blieben alle seine, sowie Delisles Versuche, den Ringschluss zu erzielen, erfolglos.

Ebensowenig war der Versuch, aus dem Thiophenylaceton $C_6H_5.S.CH_2.CO.CH_3$ ein Methylthionapten entsprechend dem Hantzsch'en Methylcumaron zu condensieren, von Erfolg gekrönt. Autenrieth hatte ferner vergeblich versucht, das Phenoxylacetal $C_6H_5.O.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ zu Cumaron zu condensieren, ein Versuch, der auch von Pomeranz[1] ohne Erfolg unternommen wurde. Neuere Versuche von Stoermer[2] haben indessen gezeigt, dass sich sowohl dieses wie das obigem Thiophenylaceton entsprechende Phenoxylaceton $C_6H_5.O.CH_2.CO.CH_3$ unter geeigneten Bedingungen leicht in die entsprechenden Cumarone überführen lassen.

Einer Anregung des Letzteren folgend, habe ich die entsprechenden Naphtylverbindungen, die beiden Naphtyläther des Acetonalkohols, $C_{10}H_7O.CH_2.CO.CH_3$, die Naphtacetole, untersucht und ihre Condensierbarkeit zu Furfurankörpern nachgewiesen.

---

[1] Monatshefte f. Chemie 15, 739.

[2] Ber. 28, 1253; Ber. 30, 1700.

Experimenteller Teil.

1. β-Naphtacetol (β-Naphtoxylaceton).

In einem gut getrockneten Kolben, welcher mit einem Rückflusskühler verbunden war, wurde das β-Naphtol in m-Xylol gelöst, der Kolben mässig erwärmt und metallisches Natrium in der berechneten Menge allmählich eingetragen.

4,6 g Na 28,8 g $C_{10}H_7(OH)\beta$.

Es entsteht auf diese Weise leicht das β-Naphtolnatrium

$C_{10}H_7.ONa.(\beta)$.

Hierauf destilliert man das m-Xylol im Wasserstoffstrom ab.

Zu der festen, staubtrockenen Masse des β-Naphtolnatriums wurde die berechnete Menge Monochloraceton $CH_3.CO.CH_2Cl$, 18,4 g in diesem Falle, allmählich hinzugesetzt.

Die Reaktion ging zunächst schon in der Kälte ziemlich lebhaft vor sich, wurde jedoch allmählich geringer; als in der Kälte keine Reaktion mehr erfolgte, wurde die Masse mässig erhitzt und zwar so lange, bis das Reaktionsprodukt nicht mehr nach Chloraceton roch.

Hierauf wurde mit überschüssiger Natronlauge ausgeschüttelt, um das möglicherweise unverändert gebliebene β-Naphtol zu entfernen, und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert.

Das Destillat enthielt einen weissen, flockigen Körper, das β-Naphtoxylaceton.

Leicht löslich in Alkohol und Äther, jedoch in Wasser und Natronlauge so gut wie unlöslich.

Die Ausbeute war bei dieser wie bei den folgenden Synthesen eine sehr geringe, und es ist mir nie gelungen, aus den obigen Mengen mehr als 0,5 g Ausbeute zu erhalten; der bei weitem grösste Teil war eine schwarze, harzige Schmiere. Bei weiteren Synthesen wurden noch andere Lösungsmittel für das β-Naphtol verwandt, von denen sich als das beste das β-Naphtol selbst im Überschuss eignete.

Zu diesem Zwecke wurden etwa 50 g gut getrocknetes β-Naphtol in einem mit Rückflusskühler versehenen, trocknen Kolben geschmolzen. In das geschmolzene Naphtol wurde solange metallisches Natrium eingetragen, als die Masse eine homogene blieb, darauf, bevor das β-Naphtolnatrium vollständig erkaltete, wurde portionsweise die berechnete Menge Monochloraceton eingetragen und dann solange erwärmt, bis der Geruch nach Chloraceton verschwunden war. Vermittels dieser Methode erzielte man eine ungleich grössere Ausbeute, als durch die obigen.

Das β-Naphtoxylaceton ist mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig, daher wurde zu seiner Destillation überhitzter Wasserdampf unter ca. $2^1/_2$ Atm. Druck angewendet.

Dieses Destillat ergab schon sehr reine Krystalle, die jedoch zur weiteren Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden.

Krystallform: Grosse silberglänzende Blätter.

Schmelzpunkt: 85° C.

$O.CH_2-CO-CH_3.$

Analyse[1]:

Berechnet für: $C_{13}H_{12}O_2$

Proz. C = 78,00, H = 6,00.

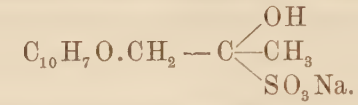
Gefunden I. C = 77,85, H = 6,21.

II. C = 77,91, H = 6,18.

[1] Die Analysenzahlen sind leider verloren gegangen.

Bei weiterer Darstellung des β-Naphtoxylacetons wurde das Monochloraceton im Überschuss zur Einwirkung auf trocknes Naphtolnatrium gebracht.

2. Bisulfitverbindung des β-Naphtacetols.



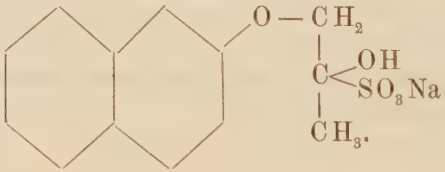
Zur Darstellung der Bisulfitverbindung wurde das Naphtoxylaceton in eine Lösung von überschüssigem Natriumbisulfit eingetragen und am Rückflusskühler erhitzt, dann sofort heiss filtriert, um das unzersetzte Keton zu entfernen. (Dieses wurde weiter mit Natriumbisulfit gelöst etc.)

Aus dem Filtrate schied sich beim Erkalten die weisse Bisulfitverbindung aus. Dieselbe wurde abgesaugt und auf Thonscherben gebracht und somit das überschüssige Bisulfit entfernt.

Umkrystallisiert wurde die Verbindung durch Lösen in Wasser und Ausfällen derselben mit Alkohol.

Krystallform: Blättchen.

Löslich: in Wasser, nicht in Alkohol.

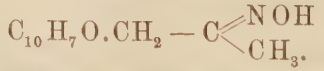


Analyse:

0,2137 g Substanz gaben 0,0515 Na_2SO_4.

Berechnet: 7,51 % Na. Gefunden: 7,84 % Na.

3. β-Naphtacetoloxim.



Zur Darstellung des Oxims wurde salzsaures Hydroxylamin mit der entsprechenden Menge Soda neutralisiert

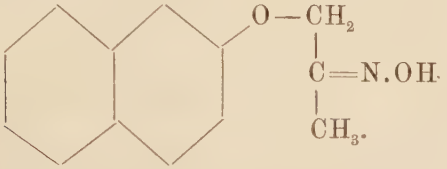
und das in wenig Alkohol gelöste Naphtoxylaceton dazu gegeben und mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Beim Erkalten fiel das Oxim aus.

Dasselbe wurde aus viel heissem Wasser umkrystallisiert.

Das β-Naphtoxylacetoxim ist ein weisser krystallinischer Körper.

Krystallform: Blättchen.

Schmelzpunkt: 123° C.



Analyse:

I. 0,0984 g Subst. ergaben 5,6 ccm N bei 757 mm Dr. und 17° C.

Berechnet: 6,51 % N. Gefunden: 6,57 % N.

II. 0,0864 g Subst. ergaben 5,00 ccm N bei 759 mm Dr. und 19° C.

Gefunden: 6,64 % N.

4. β-Naphtacetolphenylhydrazon.

$$C_{10}H_7.O-CH_2-C\begin{matrix}N-NHC_6H_5\\ CH_3.\end{matrix}$$

Zur Darstellung des Hydrazons wurden die berechneten Mengen des β-Naphtoxylacetons und freien Phenylhydrazins in alkoholischer Lösung mehrere Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt; es entstand eine klare rötliche Lösung, aus der beim Erkalten das Hydrazon in schönen weissen Blättchen ausfiel. Das Hydrazon wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

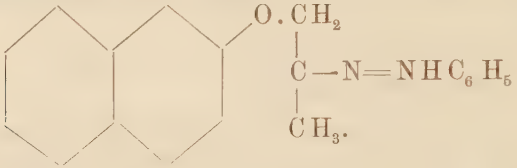
Das Hydrazon wurde auch vermittels salzsauren Phenylhydrazins erhalten, dessen Lösung mit essigsaurem Natrium versetzt war, wenn auch nicht in so glatter Weise. Das Hydrazon ist gegenüber anderen Acetonhydrazonen verhältnismässig beständig; frisch dargestellt ist es weiss und krystallinisch. Nach längerem Aufbewahren wird es

jedoch allmählich braun und ist selbst im luftverdünnten Raume nicht weiss aufzubewahren.

Krystallform: Blättchen.

Schmelzpunkt: 154° C.

Löslich in Alkohol und Äther, nicht in Wasser.



Analyse: 0,2153 g Subst. ergaben 0,6197 g CO_2 und 0,2573 g H_2O.

Berechnet: 78,62 % C und 6,21 % H.

Gefunden: 78,48 % C und 6,48 % H.

0,1215 g Subst. ergaben 10,3 ccm N bei 759 mm Druck und 19° C.

Berechnet: 9,65 % N. Gefunden: 9,73 % N.

Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

5. β-Naphtacetolsemicarbazon.

Zur Darstellung löst man salzsaures Semicarbazid in einer Lösung von essigsaurem Natrium, trägt dann das Keton ein und erhitzt mehrere Stunden am Rückflusskühler, die heisse Lösung giesst man in kaltes Wasser, worauf sich das Semicarbazon in dicken krystallinischen Flocken abscheidet. Hierauf filtriert man ab und wäscht mit kaltem Wasser gut aus, damit die überschüssige Salzlösung entfernt wird.

Zur ferneren Reinigung wurde der Körper aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Krystallform: Mikrokrystallinisch. Schmelzpunkt: 205° C.

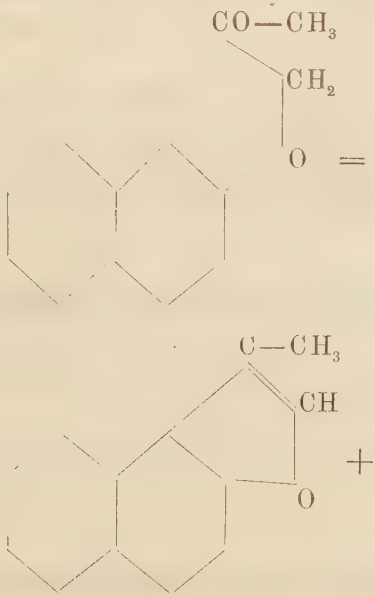
Löslich: in Alkohol, Äther und heissem Wasser.

Analyse: 0,0801 g Subst. erg. 11,5 ccm N bei 756 mm Druck und 17° C.

Berechnet: 16,34 % N. Gefunden: 16,47 % N.

6. β-Methylnaphtofurfuran.

Das β-Methylnaphtofurfuran wurde aus dem β-Naphtacetol dargestellt durch Entziehung eines Moleküls Wasser.



Um dem β-Naphtoxylaceton ein Molekül Wasser zu entziehen und somit den Ringschluss zu erzielen, wurde es in kleinen Portionen concentrierter, in einer Kältemischung gut gekühlter Schwefelsäure zugesetzt. Es entstand sofort eine dunkle Färbung von tiefgrüner Fluoreszenz. Nach fünf bis acht Minuten langem Stehen, unterbrochen durch öfteres Schütteln, wurde die Lösung in viel kaltes Wasser eingetragen und die so erhaltene Flüssigkeit mit Natronlauge neutralisiert. Hierauf wurde der ausgeschiedene Körper abfiltriert und mit Wasserdampf destilliert, es ging mit grosser Leichtigkeit ein weisser krystallinischer Körper über, welcher aus heissem Alkohol schön auskrystallisierte.

Krystallform: Federförmige Blättchen.

Schmelzpunkt: 64° C., während Hantzsch den Schmelzpunkt dieses Furanderivates zu 59° C. angiebt.

Mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, giebt der Körper zunächst eine tiefgrünliche Fluoreszenz, welche allmählich in eine tiefblaue und dann purpurviolette Färbung übergeht.

Analyse: 0,1985 g Substanz ergaben 0,6229 g CO_2 und 0,0984 g H_2O.

Berechnet: 85,71 % C. und 5,49 % H.
Gefunden: 85,58 % C. und 5,51 % H.

Pikrat des Methyl-β-naphtofurans.

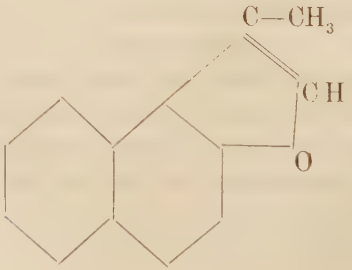
Durch Zusammenschmelzen des Furans mit einem Mol. Pikrinsäure entsteht das in Nadeln krystallisierende Pikrat vom Schmelzpunkt 156° C.

Analyse: 0,0480 g gaben 4,5 cc N bei 27° und 736 mm Druck. Ber. Proc. N = 10,05. Gef. 10,01.

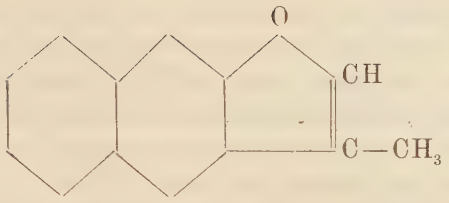
Versuch einer Constitutionsbestimmung des Methylnaphtofurfurans.

Die oben angeführte Formel des Methyl-β-naphtofurfurans ist nicht die einzig mögliche, vielmehr könnte sich der Furanring auch nach dem β-Kohlenstoffatom herumlagern, die beiden möglichen Constitutionsformeln sind daher folgende:

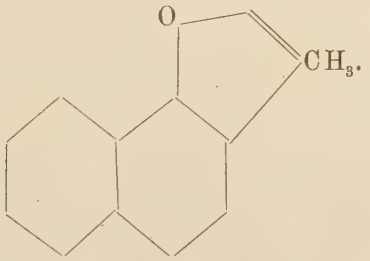
I.



II.

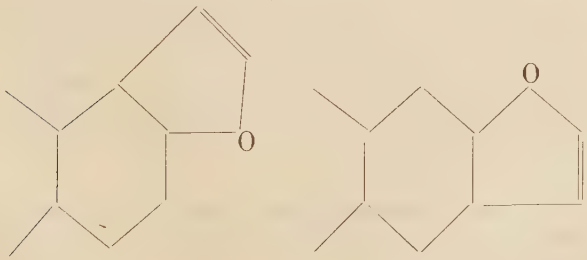


Muss diese Ringschliessung notwendiger Weise an einem solchen Kohlenstoffatom erfolgen, welches zum Hydroxyl des ursprünglichen Phenols Orthostellung hat, so kann aus α-Naphtol nur ein Körper entstehen, der sich zu einem etwa aus β-Naphtol entstehenden Furanderivat, wie Phenanthren zum Anthracen verhalten wird, somit als Furfuran der Phenanthrenreihe bezeichnet werden kann.



Während also der aus α-Naphtol ableitbare Körper eindeutig sein muss, können dagegen aus β-Naphtol zwei Isomere entstehen, je nachdem sich der Furanring an dem α- oder dem zweiten β-Kohlenstoffatom des ursprünglichen Naphtols schliessen würde.

I. II.



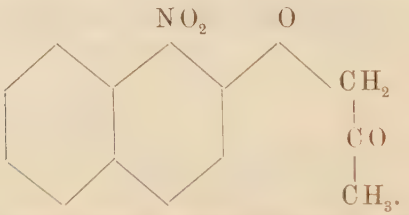
Hantzsch[1] giebt an es sei bis jetzt nur eins dieser beiden möglichen Methylnaphtofurfurane darzustellen möglich gewesen, und zwar nimmt er Nr. I der beiden Formeln an, ohne indess Beweise für diese Auffassung beizubringen.

Die Constitutionsbestimmung wurde durch Einschlagen verschiedener Wege versucht.

1. Durch Besetzung der α-Stellung und spätere Abspaltung des betreffenden Restes.

2. Spaltung des Furanringes durch Oxydation, oder durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure.

7. α-Nitro-β-naphtoxylaceton.



Dieser Körper wurde wieder durch Einwirkung des Monochloracetons, auf das Natriumsalz und zwar des α-Nitro-β-naphtols dargestellt.

Die grössten Schwierigkeiten machte es bei dieser Darstellung das Nitronaphtolnatrium vollständig trocken darzustellen, weil dasselbe hygroskopisch ist und wegen der Zersetzlichkeit des Chloracetons durch Natronlauge Ausschluss von Feuchtigkeit unbedingt geboten ist.

Zu diesem Zwecke wurde das braune Nitronaphtol[2], wie sich herausstellte, am zweckmässigsten in die alkoholische Lösung der berechneten Menge Natriumäthylat eingetragen und in einen zu evakuierenden Exsiccator gebracht, der vermittels durch Bleirohre geleiteten Wasserdampfes erhitzt wurde. Auf diese Weise erhielt man das Nitronaphtol-

[1] Hantsch, Ber. 19, 1301.

[2] Darstellung zunächst des Nitrosonaphtols, daraus des Nitronaphtols Siehe: Ber. 18, 705. A. 189, 151.

natrium nach mehrstündigem Erhitzen vollständig trocken und frei von Reduktionsprodukten. Dieses wurde sodann in wasserfreien Äther eingetragen und ihm die berechnete Menge Monochloraceton allmählich unter Erwärmen zugegeben. Nachdem nach längerer Zeit kein Chloracetongeruch mehr vorhanden war, wurde der Körper mit Wasserdampf destilliert und somit das hellgelbe schön krystallinische Nitronaphtoxylaceton gewonnen.

Die Ausbeute war jedoch sehr gering, so dass später versucht wurde, das Chloraceton als Lösungsmittel zu benutzen. Zu diesem Zwecke wurde das Nitronaphtolnatrium in überschüssiges Chloraceton eingetragen und über freier Flamme im Reagensglas längere Zeit erhitzt und dann mit Wasserdampf destilliert.

Dadurch erhält man eine bei weitem grössere (10 — 15 fache) Ausbeute als vorher.

Überhaupt erhält man bei all den von mir ausgeführten Anlagerungen des Acetonrestes eine verhältnismässig um so grössere Ausbeute, je geringere Mengen von Natriumsalz und Monochloraceton man aufeinander einwirken lässt.

Das α-Nitro-β-naphtacetol wird genau so umkrystallisiert, wie der nicht nitrierte Körper.

Krystallform: Federförmig. Schmelzpunkt: 103° C.

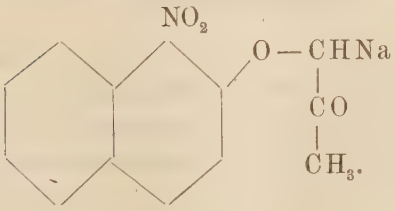
Löslich: in Alkohol und Äther nicht in Wasser.

Analyse: 0,1994 g Subst. ergaben 0,4643 g CO_2 und 0,0807 g H_2O.

Berechnet: 63,67 % C. und 4,49 % H.

Gefunden: 63,51 % C. und 4,49 % H.

8. α-Nitro-β-naphtacetolnatrium.



Da sich das Naphtoxylaceton in Natronlauge nicht

löst, so wurde bei seiner Darstellung dasselbe mit Natronlauge vom überschüssigen Naphtol befreit. Als dieses beim Nitrokörper versucht wurde, entstand ein rotes Natriumsalz. Die Ersetzbarkeit des einen Methylenwasserstoffs wird offenbar durch den acidificierenden Einfluss der Nitrogruppe bewirkt.

Aus der wässrigen Lösung des roten Natriumsalzes wird das gelbe Nitronaphtoxylaceton durch verdünnte Säuren wieder ausgefällt. Umkrystallisiert aus wenig Wasser.

Krystallform: Würfelförmig.

Analyse: 0,0641 g Subst. ergaben 0,0178 Na_2SO_4.

Berechnet: 8,61% Na. Gefunden: 9,04% Na.

9. α-Nitro-β-naphtacetolsemicarbazon.

$$C_{10}H_6\begin{cases}NO_2\\O-CH_2-C\begin{cases}N_2H.CONH_2\\CH_3.\end{cases}\end{cases}$$

Dieser Körper wurde auf gleiche Weise, wie das oben erwähnte Semicarbazon dargestellt und zwar zum Beweise der Ketonnatur des Nitronaphtoxylacetons.

Schmelzpunkt: 213° C.

Analyse: 0,0847 g Subst. ergaben 13,6 ccm N bei 759 mm Druck und 16° C.

Berechnet: 18,54% N. Gefunden: 18,68% N.

Versuche zur Darstellung eines Nitromethyl-β-naphtofurfurans.

1. Um den Ringschluss bei besetzter α-Stellung zu versuchen, wurde das Nitronaphtoxylaceton in gekühlte konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, beim zweiten Versuch erhitzt und später in rauchende Schwefelsäure eingetragen, dieses Produkt in Wasser gegossen und mit

Wasserdampf destilliert. Die Condensation war nicht vor sich gegangen, sondern es resultierte das bei 103° C. schmelzende Keton in ganz geringer Menge, während der grösste Teil zerstört war.

2. Der Versuch, durch $ZnCl_2$ die Kondensation herbeizuführen, war auch erfolglos.

3. Hierauf wurde das Keton mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre mehrere Stdn. auf 120 resp. 150° C. erhitzt, um dem Körper ein Molekül Wasser zu entziehen; in Wasser gegossen und mit Wasserdampf destilliert, ergab sich ein zwischen 85—95° schmelzendes Produkt, dessen Mengen jedoch so gering waren, dass sie kaum zu einer Schmelzpunktbestimmung reichten; da der bei weitem grössere Teil in eine schwarze Schmiere umgewandelt war.

4. Endlich wurde noch das Keton mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem, essigsaurem Natrium im Reagensrohr etwas erhitzt und einen Tag lang verschlossen stehen gelassen, hierauf in Wasser eingetragen, neutralisiert mit K_2CO_3 und mit Wasserdampf destilliert, es ergab sich ein in langen gelben Nadeln krystallisierender Körper.

Schmelzpunkt 112—115° C.

Analyse: 0,1994 g Subst. ergaben 0,4643 g CO_2 und 0,0807 g H_2O.

Gefunden: 63,51 % C und 4,49 % H.

Diese Analyse passte genau zu der des Ketons, jedoch ergab die N-Bestimmung folgende Resultate:

Gefunden: 6,98 und 7,02 % N statt 6,17 % N.

$$\begin{array}{l} 63{,}51\,\%\ \text{C} : 12 = 5{,}3 \\ 4{,}49\,\%\ \text{H} : 1 = 4{,}5 \\ 6{,}9\ \ \%\ \text{N} : 14 = 0{,}5 \\ \hline 74{,}90 \\ 25{,}10\,\%\ \text{O} : 16 = 1{,}5 \end{array}$$

Demnach ergiebt sich die Formel für obigen Körper $H_{11}H_9NO_3$, während das Keton die empirische Formel $C_{13}H_{11}NO_3$ hat.

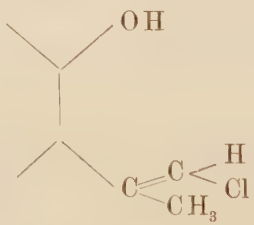
Ein fernerer Beweis, dass dieser Körper nicht mehr das Keton war, ergab sich aus der Unfähigkeit mit Semicarbazid zu reagieren.

Die Unfähigkeit des α-Nitro-β-naphtoxylacetons, eine Condensation einzugehen, ist nun wohl teils darauf zurückzuführen, dass das andere β-Kohlenstoffatom nicht wie das α-Kohlenstoffatom zum Ringschluss begünstigt ist, teils darauf, dass, wie Brockerhof inzwischen nachgewiesen hat, schon das nitrierte Phenoxylaceton keinen Ringschluss mehr gestattet.

Ringspaltung:

Ein weiterer Versuch der Constitutionsbestimmung des Methylnaphtofurfurans war folgender:

Es wurden im geschlossenen Rohr 0.25 g Subst. mit konzentrierter Salzsäure mehrere Stdn. erhitzt, der erhaltene Körper in Wasser eingetragen, neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert; man erhielt einen bei 75° schmelzenden Körper, der jedoch keine (sichere) Chlorreaktion ergab; ein dem o-oxy-ω-Chlorstyrol analoger Körper:



schien somit nicht entstanden zu sein.

Ferner wurde zwecks Constitutionsbestimmung das Cumaron mit $KMnO_4$ und zwar 2 Mol. mit 10 Mol. $KMnO_4$ in wässriger Lösung 4—6 Stdn. am Rückflusskühler erhitzt, hierauf vom Mangansuperoxyd abfiltriert und das klare Filtrat eingedampft. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser aufgenommen und durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die etwa entstandene Säure ausgefällt.

Diese Säure, von der eine sehr kleine Menge erhalten wurde, sollte mit der 2, 3, Naphtolcarbonsäure, Schmelzp. 216, oder mit der 2,1 Naphtolcarbonsäure, Schmelzp. 157, identisch sein.

Sie sublimiert allerdings, wie erstere, unzersetzt, giebt aber nicht mit Eisenchlorid die verlangten Färbungen, schmilzt auch nicht bei 216°, sondern bei 211—213° C.

Nach neueren Untersuchungen von Stoermer und Gieseke[1], welche die Constitution des nichtmethylierten β-Naphtofurans festgelegt haben, ist es wegen der Ähnlichkeit der Bildungsweisen sehr wahrscheinlich, wenn nicht sicher geworden, dass meinem Methyl-β-naphtofurfuran die phenantrenähnliche Configuration zukommt.

10. α-Naphtacetol (α-Naphtoxylaceton).

$O-CH_2-CO-CH_3$.

Zur Darstellung des α-Naphtoxylacetons wurde in die alkoholische Lösung des α-Naphtols die berechnete Menge Natriumäthylat eingetragen und das so entstandene Natriumsalz in einem durch Wasserdämpfe erhitzten, zu evacuierenden Exsiccator vom Alkohol vollständig befreit.

Das so erhaltene staubtrockene α-Naphtolnatrium wurde in einer Kältemischung gekühlt und das Chloraceton im Überschuss langsam unter ständigem Kühlen eingetragen. Die Reaktion geht sehr heftig vor sich. Der Kolben wurde zur Vollendung der Reaktion auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis das Ganze eine breiige Masse bildete.

[1] Ber. 30. 1702.

Diese wurde mit Natronlauge übergossen, damit das unveränderte Naphtol in Lösung ginge und das überschüssige Chloraceton zerstört würde.

Hierauf wurde mit Wasserdampf destilliert und das α-Naphtacetol als Öl erhalten.

Das so erhaltene Destillat wurde ausgeäthert, der Äther verdampft und das rückständige Öl mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, wodurch die feste Bisulfitverbindung des α-Naphtacetols entstand.

Die Ausbeute war eine derartig geringe, dass es vieler Zeit und Mühe bedurfte, um ein zu weiterer Arbeit einigermassen genügendes Ausgangsmaterial zur Verfügung zu haben.

Es wurden daher verschiedene Methoden zur Gewinnung des α-Naphtacetols angewandt. Zunächst wurden wieder die verschiedensten Lösungsmittel verwendet, um die Heftigkeit der Reaktion zu mildern, aber auch dadurch wurden keine höheren Ausbeuten erzielt. Da die Ketone auch bei der trocknen Destillation essigsaurer Baryumsalze entstehen, so wurde das α-naphtoxylessigsaure Baryum aus α-Naphtoxylessigsäure $(C_{10}H_7O.CH_2COO)_2Ba$ und Barythydrat

$$2C_{10}H_7.OCH_2COOH + Ba(OH)_2 = (C_{10}H_7OCH_2COO)_2Ba + H_2O$$

dargestellt.

Dieses Baryumsalz wurde mit essigsaurem Baryum (beide staubtrocken) in der berechneten Menge in einem, am einen Ende verschlossenen Rohr der trocknen Destillation unterworfen.

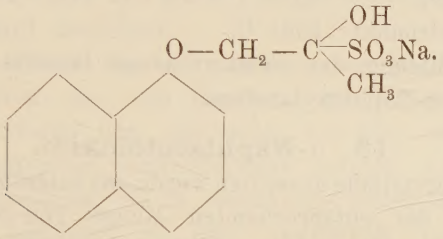
$$\begin{matrix} C_{10}H_7.O.CH_2.COO \\ C_{10}H_7.O.CH_2.COO \end{matrix}\!\!>\!Ba + \begin{matrix} CH_3.COO \\ CH_3.COO \end{matrix}\!\!>\!Ba = 2C_{10}H_7.O.CH_3.CO.CH_3 + 2BaCO_3.$$

Das destillierende Produkt wurde in einem Kolben aufgefangen und aus demselben mit Wasserdampf destilliert, es ging ein Öl über, welches auch, mit Natriumbisulfitlösung ausgeschüttelt, eine feste krystallinische Verbindung ergab.

Jedoch war hier die Ausbeute so gering, dass gleichfalls von dieser Methode Abstand genommen wurde.

11. Bisulfitverbindung.

Die aus dem Keton dargestellte Bisulfitverbindung wurde abgesogen und mit Alkohol ausgewaschen, wodurch sie schön weiss und krystallinisch erhalten wurde.



Die Bisulfitverbindung wurde zur Rückgewinnung des Ketons mit Natronlauge gekocht und das erhaltene, so gereinigte Öl im Vakuum fraktioniert.

Siedepunkt 195—203° bei 10 mm Druck.

Auch bei der Darstellung dieses Ketons wurde beobachtet, dass verhältnismässig umsomehr verschmierte, je mehr zur Synthese angewandt wurde.

Wiederholte Versuche, es in Kältemischung zum Erstarren zu bringen, schlugen fehl. Auch durch Verdunsten des Äthers der ätherischen Lösung wurde es nicht fest.

Das Keton ist leicht löslich in Alkohol und Äther nicht in Wasser und Natronlauge.

Analyse: 0,0982 g Subst. ergaben 0,2803 g CO_2 und 0,0547 g H_2O.

Berechnet: 78,00 % C. und 6,00 % H.
Gefunden: 77,85 % C. und 6,18 % H.

12. α-Naphtacetolsemicarbazon.

$$C_{10}H_7O.CH_2-C(=N_2H-CO-NH_2).CH_3$$

Zur Darstellung dieses Körpers löst man salzsaures Semicarbazid in einer Lösung von essigsaurem Natrium,

trägt dann das Keton ein und erhitzt. Die heisse Lösung giesst man in kaltes Wasser, worauf sich das Semicarbazon in dicken krystallinischen Flocken abscheidet. Hierauf filtriert man ab und wäscht mit kaltem Wasser gut aus, damit die überschüssige Salzlösung entfernt wird. Zur Reinigung wurde der Körper aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Schmelzpunkt: 103° C.

Die Bildung des Semicarbazons beweist die Ketonnatur des α-Naphtoxylacetons.

13. α-Naphtacetoloxim.

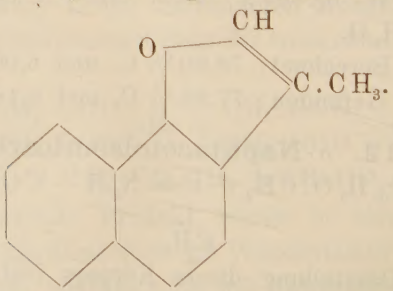
Zur Darstellung desselben wurde das salzsaure Hydroxylamin mit der entsprechenden Menge von Na_2CO_3 neutralisiert, das Keton hinzugegeben und erhitzt.

Nach längerem Stehen schien das Oxim fest zu werden. Als es jedoch auf Thonplatten gebracht wurde, erwies es sich als zähes Öl. Es wurde nachgewiesen, dass dieser Körper Stickstoff enthielt. Weitere Nachweise zu führen war wegen der geringen Menge nicht möglich.

14. α-Naphtacetolphenylhydrazon.

Dieser Körper wurde auf gleiche Weise, wie es bei der β-Verbindung geschehen war, dargestellt, doch bildet er ein leicht veränderliches dickes Öl, das deswegen nicht näher untersucht wurde.

15. Methyl-α-naphtofurfuran.



Um die Kondensation des α-Naphtacetols zu bewirken, wurde dieses in gut gekühlte konzentrierte Schwefel-

säure eingetragen. Es wurden verschiedene Reagensgläser mit 2—3 ccm H_2SO_4 gefüllt und in jedes etwa 2 Tropfen Keton gegeben und gut geschüttelt. Es entstand sofort eine Dunkelfärbung der ganzen Masse mit tiefgrüner Fluoreszenz. Nach 5—10 Minuten langem Schütteln unter stetem Abkühlen, wurde die ganze Masse in kaltes Wasser eingetragen, dann die saure Lösung neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert.

Es resultiert ein Öl, welches zum grossen Teil die Eigenschaften des von Hantzsch dargestellten Methyl-α-naphtofurfuran hat. Es siedet bei 296—99° C., giebt mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, zunächst eine grüne Fluoreszenz, die in allmähliche Rotfärbung und bei weiterem Erhitzen in eine prachtvoll purpurviolette Färbung übergeht.

Hantzsch giebt an, dass das Öl bei —12° C. fest werde und dann den Schmelzpunkt 32° C. zeige. Es ist mir trotz Abkühlens bis auf —16° C, was sogar einen ganzen Tag hindurch fortgesetzt wurde, und trotzdem ich die ätherische Lösung im Exsikkator abgesogen habe, nicht gelungen, das Öl anders als zähflüssig zu bekommen.

Obgleich die Analyse stimmende Resultate ergab wurde noch eine andere Condensation versucht. Zu diesem Zwecke wurde 1 Teil des Ketons mit 4 Teilen Eisessig, der 1 Teil $ZnCl_2$ aufgelöst enthielt, längere Zeit gekocht, dann in kaltes Wasser eingetragen, neutralisiert mit NaOH und mit Wasserdampf destilliert. Es resultiert ein Öl von denselben Eigenschaften, welches ebenfalls nicht fest wird.

Analyse: 0,2131 g Subst. ergaben 0,6679 g CO_2 und 0,1076 g H_2O.

Berechnet: 85,71 % C. und 5,49 % H.
Gefunden: 85,48 % C. und 5,61 % H.

16. Pikrat.

Es wurde zur Darstellung dieses 1 Mol. des Furanderivates mit einem Mol. Pikrinsäure erhitzt, wobei eine

in der Hitze klare Lösung entstand, die beim Erkalten fest und krystallinisch wurde.

Dieser Körper wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Krystallform: kleine Nadeln. Schmelzpunkt: 165° C.

Analyse: 0,1304 g Subst. ergaben 12 ccm N bei 23° C. und 758 mm Druck.

Berechnet: 10,05 % N. Gefunden: 10,30 % N.

Das Methyl-α-naphtofurfuran reagiert nicht mit Semicarbazid, also ein weiterer Beweis für die entstandene Kondensation und das Fehlen von Ketonsauerstoff.

Vorliegende Arbeit wurde im Universitäts-Laboratorium zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Dr. R. Stoermer ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen verehrten Lehrern, Herren Professor Dr. A. Michaelis und Dr. R. Stoermer, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen für das liebenswürdige Interesse, welches sie meiner Arbeit gewidmet haben.